

原 著

C₁₆TAB を用いた有機太陽電池の特性評価

大塚百合香, 齋藤 綾香, 田島 玲奈, 小澤あつみ, 今井 元
日本女子大学理学研究科 数理・物性構造科学専攻

(2014年10月 9 日受理)

要 旨 我々は有機太陽電池を作製するために、同一材料による p-n ホモ接合の実現を目指した。有機材料として界面活性剤である Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide: CTAB と、不純物にヨウ化カリウム: KI を用いて試料を作製した。これまでに、C₁₆TAB 試料の構造解析や抵抗率、温度依存性、光導電性などの測定を行い、半導体的性質の有無を評価してきた。さらに、CTAB/Si ヘテロ接合試料からダイオード特性を得たため、C₁₆TAB 試料が p 型・n 型に作り分けられていることを確認した。本稿では、CTAB を用いたホモ接合素子を作製し、KI 濃度の最適条件の検討を行った。また、CTAB/Si ヘテロ接合試料と CTAB のホモ接合試料を用いて、KI 濃度によるバンド構造や太陽電池メカニズムの検討を行った。

キーワード: 有機材料, 有機/無機ヘテロ接合, 有機ホモ接合, 有機太陽電池

1. はじめに

近年有機半導体は、有機 EL¹⁻⁴⁾ や有機トランジスタ⁵⁾ などの応用で注目されている。有機半導体は、軽量であること、フレキシブル性に優れていること、印刷法やスピンコート法などによって大面積化が可能といった利点を持ち、これらの利点を活かした応用が今後発展されていくと考えられる。有機材料には、界面活性剤である Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide: CTAB を用いている。CTAB 試料は単斜晶であるため⁶⁾、他のアモルファスな有機材料に比べて、高い移動度が期待できる。不純物には、水溶性のあるヨウ化カリウム: KI を用いた。架橋剤には、サリチル酸ナトリウム: NaSal を用いた。

本研究では同一材料での p-n ホモ接合の実現を目的とし、水溶液の電圧印加による試料作製を行っている。この方法により、常温・常圧で試料作製が可能であり、またイオン化した不純物が電極に集まる性質を利用して、p 型と n 型試料を作製している。

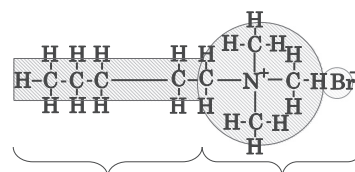
これまで、作製した CTAB 試料の構造解析や抵抗率、温度依存性、光導電性などの測定を行い、半導体的性質の有無を検討してきた^{7, 8)}。また、CTAB/Si ヘテロ接合

試料、CTAB/GaAs ヘテロ接合試料からダイオード特性を得たため、C₁₆TAB 試料が p 型・n 型に作り分けられていることを確認した⁹⁾。

本稿では、溶液作製時の KI 濃度と変換効率の関係から KI 濃度の最適条件の検討をした。また、KI 濃度の異なる CTAB/Si ヘテロ接合試料の立ち上がり電圧値を用いて、K⁺ と I⁻ エネルギー準位の推測を行った。そして、推測した K⁺ と I⁻ エネルギー準位を用いて太陽電池のメカニズムの検討を行った。

2. 試料作製

CTAB の分子構造を Fig. 1 に示す。CTAB には疎水基内の炭素の数が異なるものが存在する。有機半導体では高分子で多くの導電性が確認されていることから、今回は CTAB の中でも疎水基長が一番長い C₁₆TAB を用いた。また、CTAB 試料は白色で、X 線回折により結晶性



Lyophobic group Lyophilic group

Fig. 1. Molecular structure of CTAB

があり単斜晶であることが確認されている¹⁰⁾。不純物として水溶性のある KI を用いた。

有機試料は次の手順で作製した。

Contribution No.: MP 14-1

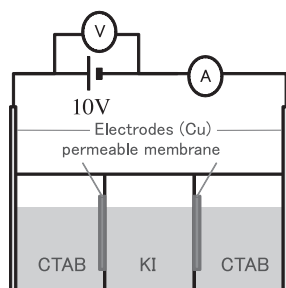


Fig. 2. Schematic diagrams of fabrication system

電圧印加装置のブロック図を Fig. 2 に示す。C₁₆TAB と KI の水溶液を混合し、電圧 10V を印加した。電圧印加を行うことで、イオン化した不純物物質はそれぞれ極性の異なる電極に収集される。このとき、陽極側から採取した溶液にはヨウ素イオン： I^- が多く含まれ、負電荷が多数存在している。一方、陰極側にはカリウムイオン： K^+ が多く含まれており、正電荷が多数存在している。これらはイオンクロマトグラフィによる測定で確認している¹¹⁾。このことから、陽極側から採取した溶液で作製した試料を n 型、陰極側から採取した溶液で作製した試料を p 型とした。電圧印加 10, 30, 60 分経過後、両電極付近の溶液を各々採取し、採取した溶液に NaSal を添加し、溶液を作製した。

溶液を基板に滴下し、スピナーを用いて膜厚を薄くかつ均一化させた後に、80℃ のオーブンで約 10 分間乾燥させることで試料作製を行った。

ヘテロ接合試料の断面模式図と試料写真を Fig. 3 に載せる。ヘテロ接合試料は、採取した溶液を Si 基板上に滴下することで作製した。n 型 Si 基板上に p 型 C₁₆TAB 溶液、p 型 Si 基板上に n 型 C₁₆TAB 溶液を滴下することで pn 接合を作製した。ホモ接合試料の断面模式図と試料写真を Fig. 4 に載せる。ホモ接合試料は、基板に透明電極である ITO 基板を用いた。ITO 基板上に n 型 C₁₆TAB 試料、p 型 C₁₆TAB 試料を順に滴下することで作製した。電極として金を蒸着している。このとき、ヘテ

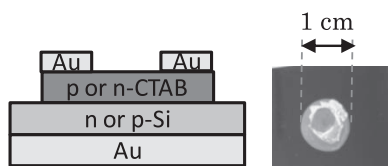


Fig. 3. Schematic cross-section (left) and photograph (right) of hetero-structure

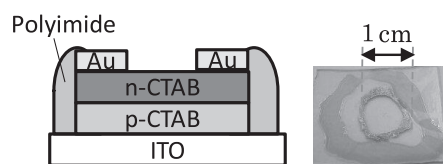


Fig. 4. Schematic cross-section (left) and photograph (right) of homo-structures

ロ接合試料とホモ接合試料の CTAB 層の厚さは同じである。

3. 結果・解析

3.1 KI 濃度の最適条件の検討

溶液作製時の KI 濃度の最適条件を検討した。CTAB 濃度 50mM, NaSal 濃度 150mM, 電圧印加時間 60 分と固定し、KI 濃度のみを 10, 30, 50, 80, 100, 120mM と変化させ、ホモ接合素子を作製した。これらの試料を用い、I-V 特性と光起電力効果特性の評価を行った。

3.1.1 I-V 特性

I-V 測定の測定系を Fig. 5 に示す。KI 濃度 10, 50, 80 mM の試料の結果を Fig. 6 に示す。KI 濃度の増加に伴い、

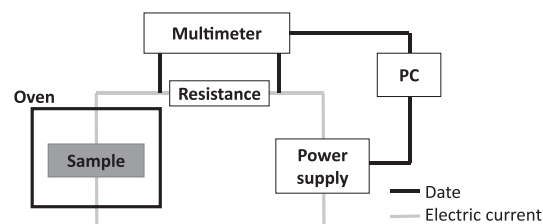
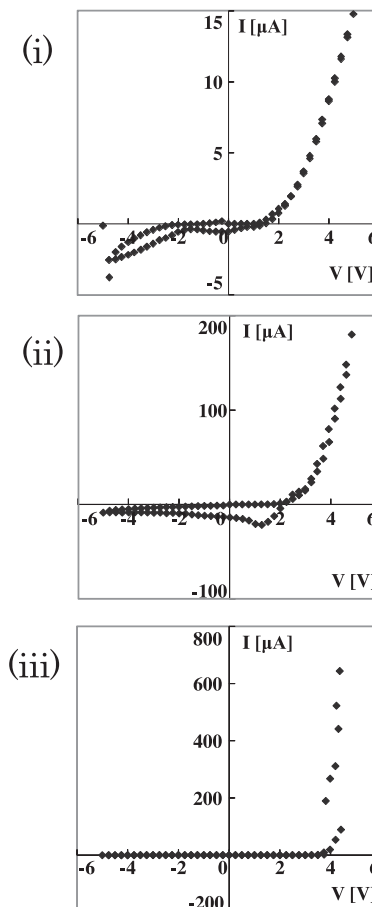


Fig. 5. I-V measurement circuit diagram

Fig. 6. I-V characteristics of homo-structure
(i) KI 10mM (ii) KI 50mM (iii) KI 80mM

導電性の向上と立ち上がり電圧傾向がみられた。これらはイオン濃度の増加が要因であると考えられる。

3.1.2 光起電力効果特性

KI 濃度 10, 30, 50, 80, 100, 120 mM の試料を用い, 光起電力測定を行った。測定系を Fig. 7 に示す。KI 濃度と変換効率の関係は Fig. 8 のようになった。KI 濃度 80 mM のときに変換効率が最も高く, 約 0.1% であることが分かった。したがって, KI 濃度の最適条件は変換効率が最も高い値である 80 mM と考える。KI 濃度 10 ~ 80 mM における変換効率の向上はイオン濃度の増加によるものだと考える。一方, KI 濃度 100 ~ 120 mM における変換効率の低下は, 透析膜での目詰まりにより K^+ と I^- のドーピングが妨げられたことが要因と考えられる。今後は K^+ と I^- のドーピング量を増加させる方法を検討し, 変換効率を向上させる。

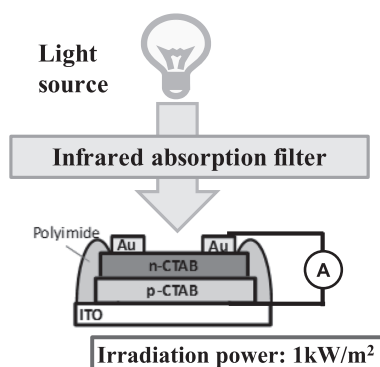


Fig. 7. Block diagrams of photovoltaic measurement system

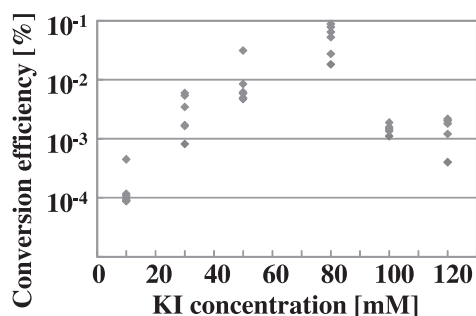


Fig. 8. KI concentration versus conversion efficiency

3.2 KI 濃度によるエネルギー準位の検討

3.2.1 CTAB/Si ヘテロ接合試料による K^+ と I^- エネルギー準位の推測

n-CTAB/p-Si と p-CTAB/n-Si ヘテロ接合試料の I-V 測定の結果を用いて K^+ と I^- のエネルギー準位の検討を行った。このとき, 溶液作製の際, CTAB 濃度 50 mM, NaSal 50 mM, 電圧印加時間 30 分と固定し, KI 濃度 10 mM, 80 mM の p-CTAB と n-CTAB を用いた。立ち上がり電圧はそれぞれ Table. 1 のようになった。

Table 1. The built-in voltages of three different p-n structures

Kinds of structure	p-Si/ n-CTAB		n-Si/ p-CTAB		n-CTAB/ p-CTAB	
KI concentration [mM]	10	80	10	80	10	80
V_{bi} [V]	1.310	1.945	1.607	1.984	4.087	5.238

3 種類の構造で KI 濃度の増加により立ち上がり電圧が増加する傾向があることが分かった。ヘテロ接合試料の I-V 測定結果からシリコンの電子分布ピークと正孔分布ピークを考慮した K^+ と I^- のエネルギー準位を推測した。

シリコンの電子分布ピークと正孔分布ピークは以下のように求めた。まず近似式 (Eq.1) を用いて, 電子濃度・正孔濃度とフェルミ準位の関係のグラフ (Fig. 9) より使用したシリコンのフェルミ準位を求めた。n-Si のキャリア濃度は $4.63 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であることからフェルミ準位は価電子帯から 1.13 eV 上に, p-Si のキャリア濃度は $1.20 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であることからフェルミ準位は価電子帯から 0.11 eV 上に存在する。次に, 求めたフェルミ準位を用いて Eq.2 から電子分布ピークと正孔分布ピークを求めた。したがって, シリコンの電子分布ピークは伝導帯よりも 0.03 eV 上に存在し, 正孔分布ピークは価電子帯よりも 0.01 eV 下に存在するとわかった。

$$N = 12 \left(\frac{2\pi m_{e \text{ or } h}^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{E_g - E_F}{k_B T} \right) \quad \text{Eq.1}$$

$$N = \int_{E_g}^{\infty} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_{e \text{ or } h}}{h^2} \right) (E - E_g)^{1/2} \frac{1}{\exp \left(\frac{E - E_F}{k_B T} \right) + 1} dE \quad \text{Eq.2}$$

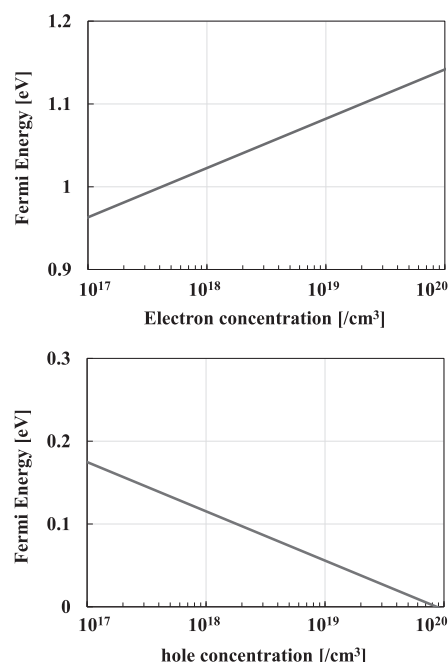


Fig. 9. Fermi energy versus electron/hole concentration

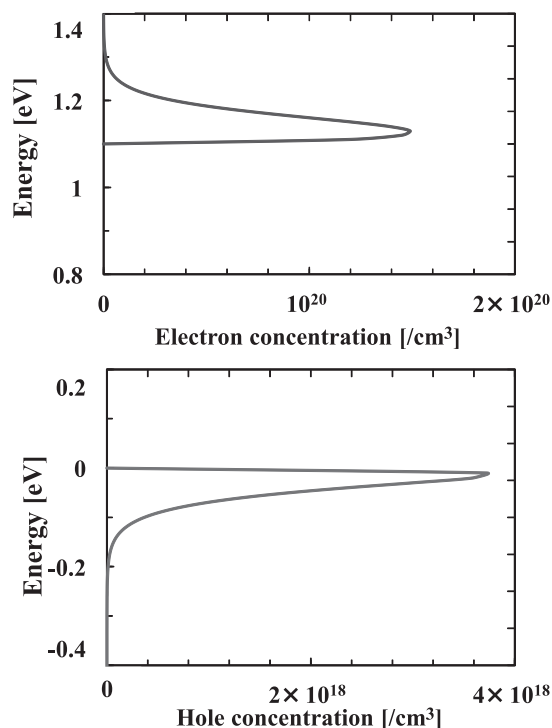


Fig. 10. Fermi energy versus electron/hole concentration

求めた電子分布ピーク 0.03 eV, 正孔分布ピーク 0.01 eV, シリコンの電子親和力 4.1 eV, バンドギャップ 1.1 eV を用いてバンド構造の推測をした (Fig. 11)。p-CTAB/n-Si 試料の場合, 点線の位置よりも立ち上がり電圧分上に K⁺ のエネルギー準位が存在すると考えられる。したがって, KI 10 mM の試料では真空準位から 2.780 eV, KI 80 mM の試料では真空準位から, 2.145 eV と推測する。同様に, n-CTAB/p-Si 試料の場合, 点線の位置よりも立ち上がり電圧分下に I⁻ のエネルギー準位が存在すると考えられる。したがって, KI 10 mM の試料では真空準位から 6.837 eV の位置に K⁺ のエネルギー準位が存在し, KI 80 mM の試料では真空準位から 7.214 eV の位置に I⁻ のエネルギー準位が存在すると推測する。

推測した K⁺ と I⁻ のエネルギー準位を比較し, KI 濃度の増加により, K⁺ の準位は低くなり, I⁻ の準位は高くなることが分かった。これはイオン濃度の増加によりエネルギー準位の幅が広がったことが要因だと考えられる。

また推測した K⁺ と I⁻ の準位からホモ接合の立ち上がり電圧を推測した。それらのエネルギーバンド図を Fig. 12 に示す。KI 10 mM の試料では 4.057 V, KI 80 mM の試料では 5.069 V と推測された。Table. 1 で示したホモ接合の立ち上がり電圧値と比較して, 推測値とほぼ等しい。しかし, 推定値の方が大きい。これらの誤

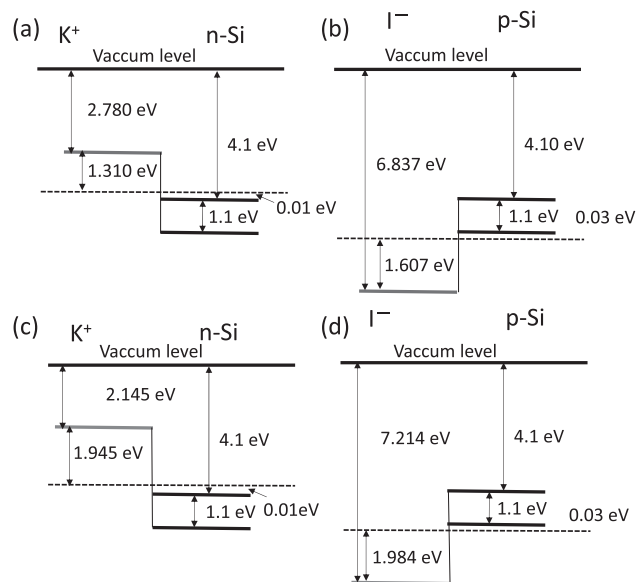


Fig. 11. Estimated the band structure for hetero-structure

(a) KI 10 mM p-CTAB/n-Si (b) KI 10 mM n-CTAB/p-Si
(c) KI 80 mM p-CTAB/n-Si (d) KI 80 mM n-CTAB/p-Si

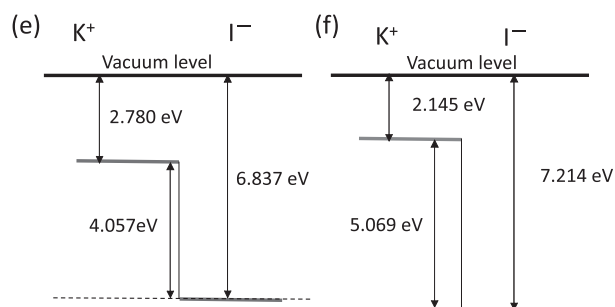


Fig. 12. Estimated the band structure for hetero-structure

(e) KI 10 mM (f) KI 80 mM

差に関しては, 今後検討を行っていく。

3.3 太陽電池メカニズムの検討

推測した K⁺ と I⁻ のエネルギー準位を用いて, 太陽電池メカニズムを検討した。CTAB のバンドギャップは透過スペクトル測定より 2.5 eV と報告されている。また, CTAB のイオン化エネルギーはイオン化エネルギー測定より 6.2 eV であることが分かった (Fig. 13)。したがって, 本研究の作製しているホモ接合試料の太陽電池メカニズムは Fig. 14 になる。CTAB は光を吸収し, 電子と正孔が分かれる。CTAB 内の電子と正孔が K⁺ と I⁻ エネルギー準位に電荷移動することで電流が流れると考える。

4. ま と め

溶液作製時に KI 濃度条件を変化させ, C₁₆TAB を用いたホモ接合試料を作製し, KI 濃度と変換効率の関係か

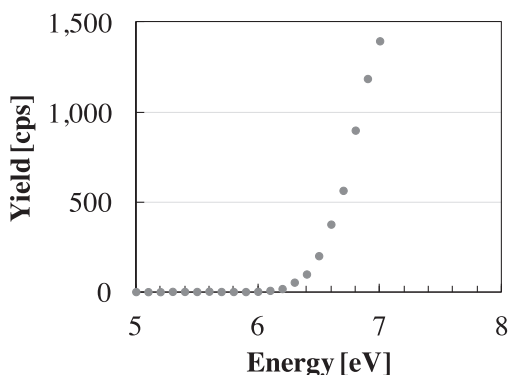


Fig.13. Ionization measurement of CTAB

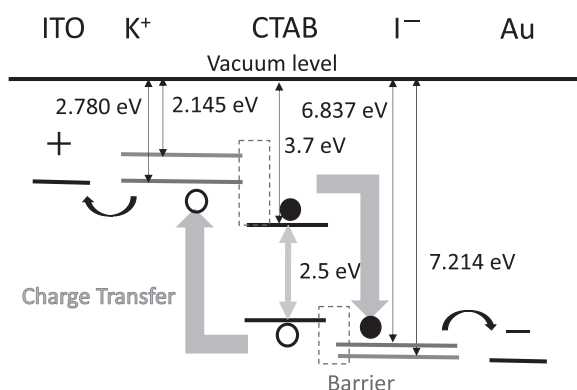


Fig.14. Ions transfer model of CTAB homo-structure

ら KI 濃度の最適条件を検討した。その結果, KI 濃度の最適条件は 80mM であると分かった。また, KI 濃度の増加により, 光起電力値と立ち上がり電圧値が上昇することが分かった。これらはイオン濃度の増加によるものだと考える。

また, KI 濃度によるエネルギー準位の検討を行った。まず, CTAB/Si ヘテロ接合試料の立ち上がり電圧値を用いて, K^+ と I^- のエネルギー準位の推測を行った。その結果, KI 10mM の試料より K^+ のエネルギー準位は真空準位から 2.780eV であり, I^- のエネルギー準位は 6.837eV であった。KI 80mM の試料より K^+ のエネルギー準位は真空準位から 2.145eV であり, I^- のエネルギー準位は 7.214eV であった。このことから, イオン濃度の増加により, K^+ のエネルギー準位は上昇し, I^- のエネルギー準位は低下することが分かった。

また, 推測した K^+ と I^- のエネルギー準位を用いて, ホモ接合試料の立ち上がり電圧を推測した。その結果, KI 10mM の試料は 4.057 V, KI 80mM の試料は 5.069 V と推測される。一方, ホモ接合試料の I-V 測定で得られた立ち上がり電圧値は, KI 10mM では 4.087 V, KI 80mM では 5.238 V であった。実験値と推測値はほぼ同じ値となった。誤差に関しては, 今後検討を行う。

また, 推測した K^+ と I^- のエネルギー準位を用いて, ホモ接合試料の太陽電池メカニズムを検討した。CTAB は光を吸収し, K^+ と I^- のエネルギー準位に電荷移送するものと考ええる。このとき, CTAB と K^+ のエネルギー準位との間でマイナスイオン障壁, CTAB と I^- のエネルギー準位との間でプラスイオン障壁ができるため, Fig.14 のように電荷が移動すると考える。

謝 辞

本研究で用いた CTAB のイオン化エネルギーは理研計器株式会社に測定して頂きました。また, イオンクロマトグラフィによるイオン量の測定は宮崎研究室の皆様に測定して頂きました。心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) S. Lee, K. Fujita, and T. Tsutsui.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, pp.6607-6611 (2005)
- 2) K. Fukuno, T. Osasa, Y. Iwasaki, A. Kimura, and M. Matsumura.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, pp.6245-6248 (2005)
- 3) S.H. Choi, S.M. Jeong, W.H. Koo, and H.K. Baik.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, pp.L603-L605 (2005)
- 4) A. Kawakami, K. Katsuki, R.C. Advincula, K. Tanaka, K. Ogino, and H. Usui.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, pp.3156-3161 (2008)
- 5) T. Sekitani, and T. Someya.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, pp.4300-4306 (2007)
- 6) A.R. Campanelli, and L. Scaramuzza.: *Acta. Cryst.*, **C42**, pp. 1380-1383 (1986)
- 7) H. Imai, Y. Kawaguchi, Y. Suzuki, and A. Ozawa.: *IEICE Electronics Express*, **Vol. 7**, no. 2, pp.105-111 (2010)
- 8) 川口 優, 亀海静夏, 田口真理, 小澤あつみ, 今井 元: 信学会論文誌 C, **Vol. J94-C**, No. 2, pp.45-52 (2010)
- 9) 田口真理, 桑鶴絵里子, 鈴木千晴, 小澤あつみ, 今井 元: 日本女子大学紀要, 理学部. 第20号, pp.13-18 (2012)
- 10) 鈴木陽子, 池田枝里香, 川口 優, 小澤あつみ, 今井 元: 日本女子大学紀要, 理学部. 第16号, pp.57-62 (2008)
- 11) Private communication

The Characterizations of Organic Solar Cells Using of C₁₆TAB

Yurika Otsuka, Ayaka Saito, Reina Tajima, Atsumi Ozawa and Hajime Imai

The Graduate School of Science, Division of Mathematical and Material Structure Science,
Japan Women's University

(Received October 9, 2014)

Abstract: The organic semiconductors have the advantage of light-weight, excellent flexibility and so on. We have tried to make the p-n homo-structures of organic semiconductors. We have used a surfactant material of Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide: CTAB as an organic material. We have adopted potassium-iodide: KI as the impurity. We have evaluated the electrical and optical properties of this material, such as the X-ray analysis, the resistivity, the temperature dependence of the resistivity, the photoconductivity, the diode characteristics, etc. have been already reported. Furthermore, we have examined the relation of the conversion efficiency of light power to the electric current versus KI concentration, and we have considered the optimum KI concentration. And we have estimated energy levels of K⁺ and I⁻ ions, and we have considered the ion transfer model of the homo-structure. Using these energy levels, we have evaluated the mechanism of homo-structure solar cells using C₁₆TAB.

Key words: Organic material, Organic/Inorganic hetero-structure, Organic homo-structure, Organic solar cells